

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

N. Saito et al.
12/4/01
Q 67528
20f3
cc872 U.S. PRO
10/000364
12/04/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

#5

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月12日

出願番号

Application Number:

特願2000-377259

出願人

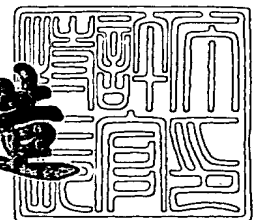
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3101299

【書類名】 特許願

【整理番号】 P152269

【提出日】 平成12年12月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/04

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 斉藤 憲明

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社
内

【氏名】 中島 伸幸

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

特 2 0 0 0 - 3 7 7 2 5 9

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ノボラック樹脂の製法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルソ率が30%未満である粗フェノール類ノボラック樹脂を、強酸性触媒下、110～180℃で加熱することを特徴とするオルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂の製法。

【請求項2】

強酸性触媒が、硫酸、ベンゼンスルホン酸、またはトルエンスルホン酸である請求項1の製法。

【請求項3】

フェノール類ノボラック樹脂が粗オルソクレゾールノボラックである請求項1または2記載の製法。

【請求項4】

オルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂のオルソ率が30～60%である請求項1～3いずれかに記載の製法。

【請求項5】

粗フェノール類ノボラック樹脂を、強酸性触媒下、110～180℃で加熱すること
を特徴とするフェノール類ノボラック樹脂のオルソ率向上方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂の製法に関し、詳しくは、オルソ率が30%未満である粗フェノール類ノボラック樹脂を用いて、これを強酸性触媒下、加熱することを特徴とするオルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

フェノール類ノボラック樹脂は、成型材料、エポキシ樹脂硬化剤、フォトレジ

スト用樹脂、エポキシ樹脂原料等幅広い分野に用いられている。そして、その原料であるアルデヒド類に由来するメチレン結合のうちのオルソ位の比率すなわちオルソ率により、その特性、特に反応性が変わってくることは良く知られている（「フェノール樹脂」：48～52頁、1987年、(株)プラスチック・エージ発行）。例えば、オルソ率が大きくなると、アミン化合物による硬化性が速くなることが知られており、また、フェノール類ノボラック樹脂をエポキシ化したノボラックエポキシ樹脂の場合にも、同様に硬化性が速くなることが知られている。このことから、その用途に応じて、種々のオルソ率を持つノボラック樹脂が製造されている。

【 0 0 0 3 】

例えば、フェノール類とホルマリンとの反応において、触媒として、p-トルエンスルホン酸を用いることにより、オルソ率が20%前後のものを製造でき、蔭酸を用いることにより、オルソ率が40%前後のものを製造できることが知られている。また、酢酸亜鉛を用いることにより、ハイオルソノボラックといわれるオルソ率が60%を超えるものが製造できることも知られている。

またオルソ率が40%前後のフェノール類ノボラック樹脂を製造する場合、オルソ率が20%前後のものを製造する場合に比べ、使用する触媒が弱酸のため、長時間反応させたり、温度を上げ、脱水を行う等の反応率を向上させる方法も試みられている(特開昭62-275121号公報)。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この反応率を向上させる方法でも収率が低いという問題、更には、留出水、分液水等の排水に多量の原料フェノール類を含むという工業上の問題があった。したがって、本発明は、収率良く、かつ工業的に有利にオルソ率30～60%、好適にはオルソ率30～55%のフェノール類ノボラック樹脂を製造することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、強酸性触媒とい

う特定の触媒を用いて、加熱することにより、フェノール類ノボラック樹脂のオルソ率が容易にしかも効率よく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、オルソ率が30%未満である粗フェノール類ノボラック樹脂を、強酸性触媒下、110～180℃で加熱することを特徴とするオルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂の工業的に優れた製法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される粗フェノール類ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類をとを酸性触媒下に反応させることにより得られたものが挙げられる。

【0007】

ここで、フェノール類としては、特に限定は無いが、例えば、フェノール、炭素数1～9のアルキル基、ハロゲン、芳香族基等の置換基を有する置換フェノール等が挙げられる。ここで置換基を有するフェノール類の場合、その置換基の数は、通常1～3であり、3ヵ所の反応位（フェノール性水酸基に対し、パラ位と2個のオルソ位）の内、少なくとも2個は未置換である置換フェノールが好ましく使用される。特に、反応性などの面から、オルソクレゾール等の二官能のフェノール類が好ましい。

【0008】

アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、アクロレイン、グリオキザール等が挙げられる。特に、ホルムアルデヒドの場合は、ホルマリン、パラホルム、トリオキサン等も使用できる。なかでも取り扱い性などの面でホルマリンが好ましい。アルデヒド類の使用量は、目的とするフェノール類ノボラック樹脂の分子量によって異なるが、フェノール類に対し、通常0.5～0.99モル倍使用される。

【0009】

また、酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、蔞酸、磷酸等が挙げられる。特に、反応性等の面から、硫酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸が好ましい。酸性触媒は、通常、フェノール類に対し0.001～0.1モル倍使用される。

【0010】

本発明においては、上記のようなフェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等を用いることにより得られたフェノール類ノボラック樹脂が通常使用されるが、本発明におけるフェノール類ノボラック樹脂はそのオルソ率が30%未満のものであれば、特に制限はなく、もちろん精製されたものであっても使用し得る。

【0011】

本発明は、強酸性触媒下、前期のような粗フェノール類ノボラック樹脂を加熱することを特徴とするものであるが、強酸性触媒としては、例えば塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などが挙げられる。なかでも、硫酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸が好ましい。強酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類ノボラック樹脂に対し0.001～0.1重量倍である。

【0012】

加熱温度は、通常110～180℃、好ましくは、120～150℃である。低すぎるとオルソ率の向上効果が低下する傾向にあり、また高すぎると、樹脂の分解などの副反応が起こる傾向にあり好ましくない。加熱時間は、目的とするオルソ率等により異なるが、通常2～24時間程度である。

【0013】

かくして、オルソ率の向上したフェノール類ノボラック樹脂が生成するが、例えば、中和、水洗、減圧脱水、ストリッピング等の後処理を行うことにより、目的物を得ることができる。

また本発明においては、原料として、別途製造された粗フェノール類ノボラック樹脂を用いても良いし、粗フェノール類ノボラック樹脂を生成せしめた反応マスをそのまま用いることもできる。後者の場合、強酸性触媒を使用している時は、必要に応じて強酸性触媒を追加し、引き続き加熱することにより実施し得る。

【0014】

【発明の効果】

本発明によれば、粗フェノール類ノボラック樹脂を強酸性触媒という特定の触媒を用いて、加熱することにより、容易にしかも効率よくオルソ率が向上したフェノール類ノボラック樹脂を製造し得る。また、排水（留出水及び／または分液水）中のフェノール類の量を低減し得るという工業上の利点も有する。

【0015】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の測定方法等は以下のとおりである。

オルソ率：ガスクロマトグラフで、二核体の三種の異性体（オルソ-オルソ体、オルソ-パラ体、パラ-パラ体）比を測定し、 $\text{オルソ率}(\%) = \frac{\text{オルソ-オルソ体}(\%) + \text{オルソ-パラ体}(\%)}{2}$ で求めた。

軟化点：リング&ボール法で測定した。

収 率： $(\text{フェノール類の重量} + \text{ホルムアルデヒドの重量} \times 12 \div 30)$ を100%として計算した。

【0016】

実施例1

温度計、攪拌機、コンデンサー、滴下ロートを取り付けた丸底フラスコに、オルソクレゾール 324gと、パラトルエンスルホン酸（一水塩）5.71gを仕込み溶解させた。窒素置換後、昇温し、還流状態（97～103℃）で、37%ホルマリン194.6gを2時間で添加し、2時間保温した。さらにパラトルエンスルホン酸（一水塩）11.4gを加え、脱水しながら150℃まで昇温し、その温度で6時間保温した。その後、水酸化ナトリウム溶液で中和し、水洗した後、水及び未反応モノマーを減圧蒸留により除去し、さらに、残存オルソクレゾールが、1000ppm以下になるまでストリップングを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂346.1（収率98.1%）を得た。オルソ率は、35%、軟化点は95℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の1.8%であった。

【0017】

実施例2

実施例 1 における 6 時間の保温に代えて、12 時間保持した以外は、実施例 1 と同様にを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂 345.2g (収率 97.8%) を得た。オルソ率は、39%、軟化点は 95℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の 2.0% であった。

【0018】

実施例 3

温度計、攪拌機、コンデンサーを取り付けた丸底フラスコに、後述の比較例 1 で得られた、オルソクレゾールノボラック樹脂 100.0g、パラトルエンスルホン酸 (一水塩) 3.8g を仕込み、150℃ で 24 時間保持した。その後、実施例 1 と同様の後処理を行い、オルソクレゾールノボラック樹脂 98.8g (収率 98.8%) を得た。オルソ率は、41%、軟化点は 96℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の 1.1% であった。

【0019】

比較例 1

実施例 1 と同様な装置に、オルソクレゾール 324g と、パラトルエンスルホン酸 (一水塩) 5.71g を仕込み溶解させた。窒素置換後、昇温し、還流下、37% ホルマリン 194.6g を 2 時間かけて滴下し、2 時間保温した。その後、10% 水酸化ナトリウム溶液で中和し、1 回水洗した後、実施例 1 と同様な後処理を行い、オルソクレゾールノボラック樹脂 351.7g (収率 99.7%) を得た。オルソ率は、19%、軟化点は 96℃、全排水中のオルソクレゾール量は仕込み量の 0.4% であった。

【0020】

比較例 2

実施例 1 と同様な装置に、オルソクレゾール 324g と、蔞酸 (二水和物) 3.78g を仕込み溶解させた。窒素置換後、90℃ まで昇温した。90℃ で保持しながら、94% パラホルムアルデヒド 75.6g を 4 分割し、2 時間で添加し、2 時間保温した。さらに 10% パラトルエンスルホン酸 (一水塩) 水溶液 5.71g を発熱に注意しながら、2 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了時点で微量サンプリングし分析した結果、オルソ率は 39% であり、未反応オルソクレゾールは 10% 以上であった。その後、約 6 時間かけて昇温しながら脱水を行い、130℃ に達した後、2 時間保持した。そ

の後、メチルイソブチルケトンに溶解し、水酸化ナトリウム溶液で中和し、水洗した後、水及び未反応モノマーを減圧蒸留により除去し、さらに、残存オルソクレゾールが、1000ppm以下になるまでストリッピングを行い、オルソクレゾールノボラック樹脂335.5（収率95.1%）を得た。オルソ率は39%、軟化点は94℃、全排水中のオルソクレゾール量は、仕込み量の4.7%であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

オルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂を、収率良く、かつ工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】

オルソ率が30%未満である粗フェノール類ノボラック樹脂を、強酸性触媒下、110～180℃で加熱することを特徴とするオルソ率が30%以上であるフェノール類ノボラック樹脂の製法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社